

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-149828

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-306278

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1996

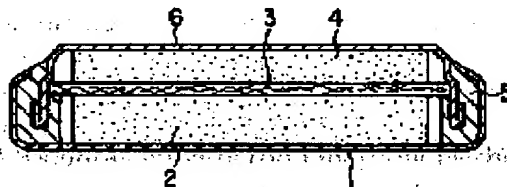
(72)Inventor : ANZAI KAZUO  
MITSUISHI IWAO  
MIYAMOTO SHINICHI  
YAJIMA SUMITOMO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium ion secondary battery having a positive electrode containing a positive electrode active material resolving the lithium ion trap problem of a negative electrode containing a carbon material at the time of an initial charge and having little deterioration due to repeated charges/ discharges, i.e., little cycle deterioration.

**SOLUTION:** In this lithium ion secondary battery, lithium ions are stored or released between a positive electrode 2 containing a positive electrode active material and a negative electrode 4 containing a carbon material at the time of a charge/discharge. The positive electrode active material is constituted of a lithium manganese spinel compound expressed by the formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (where  $0 \leq x < 0.2$ ) and a lithium manganese composite oxide containing the tetragonal system lithium manganese composite oxide expressed by the formula  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .



*not LNO*  
*Clam*  
*Solid electrolyte*

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-149828

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-306278

(22)出願日

平成8年(1996)11月18日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 安斎 和雄

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 三石 巖

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 宮本 慎一

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

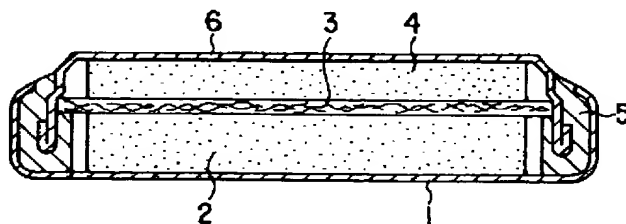
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 初充電時での炭素質材料を含む負極のリチウムイオンのトラップの問題を解消し、かつ充放電の繰り返しによる劣化、つまりサイクル劣化の少ない正極活物質を含む正極を備えたリチウムイオン二次電池を提供するものである。

【解決手段】 充放電時に正極活物質を含む正極と炭素質材料を含む負極との間でリチウムイオンの吸蔵・放出がなされるリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、(A)  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  (ただし、 $x$ は  $0 \leq x < 0.2$  を示す) で表わされるリチウムマンガンスピネル化合物と、(B)  $Li_2Mn_2O_4$  で表わされる正方晶系リチウムマンガン複合酸化物を含有するリチウムマンガン複合酸化物とからなることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電時に正極活物質を含む正極と炭素質材料を含む負極との間でリチウムイオンの吸蔵・放出がなされるリチウムイオン二次電池において、

前記正極活物質は、(A)  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  (ただし、 $x$ は $0 \leq x < 0.2$ を示す) で表わされるリチウムマンガンスピネル化合物と、(B)  $Li_2Mn_2O_4$  で表わされる正方晶系リチウムマンガンスピネル化合物を含有するリチウムマンガンスピネル化合物とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウムマンガンスピネル化合物

(A) の初充電容量を  $a$ 、前記リチウムマンガンスピネル化合物 (B) の初充電容量を  $b$ 、前記負極中の炭素質材料の初充電容量を  $p$ 、前記負極中の炭素質材料の初放電容量を  $q$  としたとき、前記リチウムマンガンスピネル化合物および前記リチウムマンガンスピネル化合物 (B) は次式 (1)、(2) を満たすように配合されることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

$$b \geq p - q \quad \cdots (1)$$

$$a + b \leq p \quad \cdots (2)$$

【請求項3】 前記正極活物質は、前記リチウムマンガンスピネル化合物 (A) 70～98重量%と前記リチウムマンガンスピネル化合物 (B) 2～30重量%からなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関し、特に正極の活物質を改良したリチウム二次電池に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として含む正極およびコークスのような炭素質材料を含む負極を備えたリチウムイオン二次電池は、コードレスホンやパーソナルコンピュータの主電源として採用されている。しかしながら、前記リチウムコバルト複合酸化物は比較的高価であるため、資源的に豊富で安価なニッケルやマンガンベースとしたリチウムとの複合酸化物への切り替えが注目されている。

【0003】 マンガン酸化物の中で、マンガンを酸素のみで構成される二酸化マンガンは可逆性に乏しく、充放電特性が劣るために、例えば  $LiMn_2O_4$  のようにマンガンスピネル化合物にリチウム塩を導入したスピネル結晶構造を持つリチウムマンガンスピネル化合物を正極活物質として用いることが提案されている (米国特許第4,507,371号明細書)。

【0004】 また、 $LiMn_2O_4$  とヨウ化リチウム ( $LiI$ ) とを  $150^\circ C$  で反応させたり、 $LiMn_2O_4$  と  $LiI$  とをアセトニトリル中、 $80^\circ C$  付近で反応させたりして合成される結晶構造がテトラゴナル構造の  $Li_2Mn_2O_4$  のリチウムマンガンスピネル化合物を正極活

物質として用いることが提案されている。

【0005】 しかしながら、前記リチウムマンガンスピネル化合物のうち、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガンスピネル化合物はスピネル構造において占めるリチウムの位置が限られているため、充放電に利用できる有効な電位範囲が小さいという問題がある。具体的には、タラスコン氏の論文 (ジャーナルオブエレクトロケミカルソサエティ; 138巻10号2864頁-2868頁、1991年) には前記スピネル結晶構造を持つリチウムマンガンスピネル化合物を正極活物質として含む正極と炭素質材料を含む負極とを備えたリチウムイオン二次電池において、初充電の際に正極から負極にインターカレントされたリチウムイオンのうちの20%が負極にトラップされ、充電に寄与しなくなるため、放電容量が著しく低下することが開示されている。

【0006】 一方、前記テトラゴナル構造の  $Li_2Mn_2O_4$  のリチウムマンガンスピネル化合物は放電容量が前記スピネル結晶構造を持つリチウムマンガンスピネル化合物に比べて大きい利点を有するものの、例えばサッカレー氏の論文 (ジャーナルオブエレクトロケミカルソサエティ; 142巻8号2558-2563頁、1995年) に記載されているように充放電を繰り返すとその結晶構造が乱れて容量が大きく低下する問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、初充電時での炭素質材料を含む負極のリチウムイオンのトラップの問題を解消し、かつ充放電の繰り返しによる劣化、つまりサイクル劣化の少ない正極活物質を含む正極を備えたリチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わるリチウム二次電池は、充放電時に正極活物質を含む正極と炭素質材料を含む負極との間でリチウムイオンの吸蔵・放出がなされるリチウムイオン二次電池において、前記正極活物質は、(A)  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  (ただし、 $x$ は $0 < x < 0.2$ を示す) で表わされるリチウムマンガンスピネル化合物と、(B)  $Li_2Mn_2O_4$  で表わされる正方晶系リチウムマンガンスピネル化合物を含有するリチウムマンガンスピネル化合物とからなることを特徴とするものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に関わるリチウム二次電池を図1を参照して詳細に説明する。例えばステンレス鋼製の正極缶1内には、正極2が収納されている。セパレータ3は、前記正極2上配置されている。前記セパレータ3には、電解質を誘起溶媒で溶解した非水電解液が含浸保持されている。負極4は、前記セパレータ3上に配置されている。前記正極缶1の開口部には、絶縁ガasket5を介して負極缶6が設けられており、この

負極缶6および前記正極缶1のかしめ加工により前記正極缶1および前記負極缶6内に前記正極2、セパレータ3および負極4が密閉されている。

【0010】次に、前記正極2、負極4およびセパレータ3および非水電解液について詳細に説明する。

#### (1) 正極2

この正極2は、(A)  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  (ただし、 $x$ は $0 < x < 0.2$ を示す)で表わされるリチウムマンガンスピネル化合物と、(B)  $Li_2Mn_2O_4$ で表わされる正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含むリチウムマンガ複合酸化物からなる正極活物質と、黒鉛のような導電助剤と、ポリテトラフルオロエチレンのような結着剤とを含む混合物を加圧成形することにより作製される。

【0011】前記正極活物質の一方の成分である前記リチウムマンガンスピネル化合物は、充放電時に前記負極との間でリチウムイオンの吸蔵・放出をなすものである。前記正極活物質の他方の成分である前記正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含有するリチウムマンガ複合酸化物(B)は、初放電時に負極の炭素質材料にトラップされるリチウムイオンを補償して充放電サイクル寿命を向上する役目をなす。

【0012】前記リチウムマンガ複合酸化物(B)は、 $Li_2Mn_2O_4$ で表わされる正方晶系リチウムマンガ複合酸化物単独、または正方晶系リチウムマンガ複合酸化物と $LiMn_2O_4$ の混在物を用いることができる。

#### 【0013】前記リチウムマンガンスピネル化合物

(A)および前記リチウムマンガ複合酸化物(B)は、前記リチウムマンガンスピネル化合物(A)の初充電容量を $a$ 、前記リチウムマンガ複合酸化物(B)の初充電容量を $b$ 、前記負極中の炭素質材料の初充電容量を $p$ 、前記負極中の炭素質材料の初放電容量を $q$ としたとき、次式(1)、(2)を満たすように配合されることが好ましい。

$$b \geq p - q \quad \dots (1)$$

$$a + b \leq p \quad \dots (2)$$

前記(1)式において、 $b$ が $(p - q)$ 未満であると、主に負極の炭素質材料へのリチウムイオンのトラップに起因する放電容量の低下を解消することが困難になる。前記(2)式において、 $(a + b)$ が $p$ を越えると負極表面にリチウムが析出してデンドライドを生じ、内部短絡を起こす恐れがある。

【0015】前記正極活物質は、前記リチウムマンガンスピネル化合物(A)70~98重量%と前記リチウムマンガ複合酸化物(B)2~30重量%からなることが好ましい。これは、次のような理由によるものである。前記リチウムマンガンスピネル化合物(A)の配合量を70重量%未満にすると、充放電時に前記負極との間でリチウムイオンの吸蔵・放出をなす正極活物質の量

が低下して、サイクル特性が低下する。また、他方の正極活物質である前記リチウムマンガ複合酸化物(B)の量が相対的に増大するため、初充電容量は増加するものの、前記リチウムマンガ複合酸化物(B)中の正方晶系リチウムマンガ複合酸化物に起因する充放電の繰り返しによる充放電容量の劣化が比較的早くなる恐れがある。一方、前記リチウムマンガスピネル化合物

(A)の配合量が98重量%を超えると他方の正極活物質である前記リチウムマンガ複合酸化物(B)中の正方晶系リチウムマンガ複合酸化物の量が相対的に低下して負極の炭素質材料へのリチウムイオンのトラップに起因する放電容量の低下を抑制することが困難になる。特に、前記リチウムマンガスピネル化合物(A)70~83重量%、前記正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含むリチウムマンガ複合酸化物(B)17~30重量%にすることがより好ましい。

【0016】前記正極活物質と、導電助剤と、結着剤との混合割合は、90:7:3~89:10:1にすることが好ましい。

#### (2) 負極4

この負極4は、炭素質材料、導電剤および結着剤からなる混合物を加圧成形することにより作製される。

【0017】前記炭素質材料としては、例えば人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、樹脂焼成体、メソフェーズ小球体、メソフェーズ系ピッチ等を用いることができる。

【0018】前記導電材としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等を用いることができる。前記結着剤としては、例えばスチレン・ブタジエンラテックス(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPDM)、ニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン・テトラフルオロエチレン3元系共重合体、ポリトリフルオロエチレン(PTFE)、フッ化ビニリデン・トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン共重合体等を用いることができる。

#### 【0019】(3) セパレータ3

このセパレータ3は、例えばポリプロピレン不織布、微孔性ポリエチレンフィルム等からなる。

#### 【0020】(4) 非水電解液

この非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。前記電解質としては、例えばホウフッ化リチウム( $LiBF_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )、過塩素酸リチウム( $LiClO_4$ )、六フッ化砒素リチウム( $LiAsF_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $LiCF_3SO_3$ )、塩化アルミニウ

ムリチウム ( $\text{LiAlCl}_4$ ) から選ばれる1種または2種以上のリチウム塩を挙げることができる。

【0021】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、2-メメチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジメトキシプロパンから選ばれる1種または2種以上の混合物を挙げることができる。

【0022】前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5～1.5モル/lとすることが望ましい。以上説明した本発明によれば、正極として (A)  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (ただし、 $x$ は $0 < x < 0.2$ を示す) で表わされるリチウムマンガンスピネル化合物と (B)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表わされる正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含有するリチウムマンガ複合酸化物とからなる正極活物質を含み、前記リチウムマンガンスピネル化合物 (A) が主に充放電時に前記負極との間でリチウムイオンの吸蔵・放出をなし、前記正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含有するリチウムマンガ複合酸化物 (B) が初放電時に負極の炭素質材料にトラップされるリチウムイオンを補償するため、初充電量が大きく、かつ充放電サイクル寿命が長いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0023】特に、前記リチウムマンガンスピネル化合物 (A) および前記正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含有するリチウムマンガ複合酸化物 (B) を前述した式 (1)、(2) を満たすように配合した正極活物質を用いることによって、初充電量が大きく、かつ充放電サイクル寿命が長い、より一層特性が向上されたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0024】また、前記リチウムマンガンスピネル化合物 (A) 70～98重量%と前記正方晶系リチウムマンガ複合酸化物を含有するリチウムマンガ複合酸化物 (B) 2～30重量%からなる正極活物質を用いることによって、初充電量が大きく、かつ充放電サイクル寿命が長い、より一層特性が向上されたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

<リチウムマンガ複合酸化物 (A1) の合成>まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と電解二酸化マンガ

( $\text{MnO}_2$ ) とをリチウムとマンガンのモル比が1.10:2.00になるように10g (全量) を秤量し、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合して混合粉末を調製した。つづいて、この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、このボートを電気炉に設置して空気雰囲気中、500℃まで2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した後、250℃/hrの速度で冷却することによりリチウムマンガ複合酸化物を合成した。

【0026】得られたリチウムマンガ複合酸化物をCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 $\theta$ が10°～90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、 $a=0.822\text{nm}$ であった。

【0027】<リチウムマンガ複合酸化物 (B1) の合成>まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と電解二酸化マンガ (  $\text{MnO}_2$  ) とをリチウムとマンガンのモル比が1.00:2.00になるように10g (全量) を秤量し、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合して混合粉末を調製した。つづいて、この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、このボートを電気炉に設置して空気雰囲気中、800℃まで約3.2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した。この後、250℃/hrの速度で冷却することによりリチウムマンガ複合酸化物を合成した。

【0028】得られたリチウムマンガ複合酸化物をCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 $\theta$ が10°～90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、 $a=0.825\text{nm}$ であった。

【0029】次いで、前記リチウムマンガンスピネルを3.1g、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ ) を6.9gそれぞれ秤量し、これらの物質を500ccの三口フラスコに入れた後、アセトニトリル150ccを加えた。このフラスコに還流冷却器を取り付け、オイルバス中で82℃に加熱し、6時間保持した。

【0030】得られたリチウムマンガ複合酸化物をCuK $\alpha$ 線を用いて回折角2 $\theta$ が10°～90°の範囲でX線回折を行った。その結果、図2に示すようにタラスコン氏らの論文 (ジャーナルオブエレクトロケミカルソサエティ; 138巻10号2865、1991年) に記載された $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の混在物であることがわかった。

【0031】<正極活物質の初充電容量の測定>前記リチウムマンガ複合酸化物 (A1) からなる正極活物質80重量部と導電材としてのアセチレンブラック17重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.25～0.27mmのシート状に

延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が10mm×10mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。

【0032】また、正極活物質として前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)を用いた以外、前述したのと同様な方法より正極を作製した。次いで、ニッケル網体にリチウム金属箔を圧着した負極および前記各正極をそれぞれガラス質のセパレータを介して対峙させ、これらを照合電極と共に電解液が収容されたガラス製容器に浸漬して2種の測定セルを組み立てた。なお、前記照合電極はステンレス網体にリチウム金属箔を圧着した構造を有し、前記容器内に前記正極と近接して浸漬した。また、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:1)に1.0モル/l溶解した組成のものを使用した。

【0033】前記2つの測定セルをそれぞれ20℃に保持した恒温室内にて1mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で充電し、電圧が4.3Vに達した時点で充電を終了して正極の初充電容量を測定した。その結果、前記リチウムマンガ複合酸化物(A1)を正極活物質として含む正極および前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)を正極活物質として含む正極の初充電容量(a1e、b1e)は、それぞれ110mAh/g、173mAh/gであった。

【0034】<負極の初充放電容量の測定>市販のピッチベースのカーボン粉末97重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記カーボン粉末および前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により厚さ約0.15mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより負極を作製した。

【0035】次いで、ニッケル網体にリチウム金属箔を圧着した対極および前記負極をガラス質のセパレータを介して対峙させ、これらを照合電極と共に電解液が収容されたガラス製容器に浸漬して測定セルを組み立てた。なお、前記照合電極はステンレス網体にリチウム金属箔を圧着した構造を有し、前記容器内に前記負極と近接して浸漬した。また、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:1)に1.0モル/l溶解した組成のものを使用した。

【0036】前記測定セルを20℃に保持した恒温室内

にて1mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で充電し、リチウムイオンを前記負極のカーボンにドーブ(インターカレント)し、電圧が0Vに達した時点で充電を終了し、10分間休止した後、放電を1mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で行い、1.0Vに達した時点で放電を終了して負極(カーボン)の初充電容量および初放電容量を計算した。その結果、前記負極の初充電容量(p<sub>e1</sub>)および初放電容量(q<sub>e1</sub>)はそれぞれ262mAh/g、189.8mAh/gであった。

【0037】(実施例1)前記リチウムマンガ複合酸化物(A1)からなる正極活物質62重量部、前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質18重量部、導電材としてのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.27mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ複合酸化物(A1)からなる正極活物質および前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質の合計量は、0.2gであった。

【0038】また、市販のピッチベースのカーボン粉末97重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記カーボン粉末および前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により厚さ約0.20mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより負極を作製した。なお、前記負極中のカーボン量は1.000gであった。

【0039】次いで、前記正極および前記負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。なお、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:1)に1.0モル/l溶解した組成のものを使用した。

【0040】(実施例2)前記リチウムマンガ複合酸化物(A1)からなる正極活物質60重量部、前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質2



0重量部、導電材としてのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.27mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ

【0041】次いで、前記正極および実施例1と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0042】(実施例3) 前記リチウムマンガ

【0043】次いで、前記正極および実施例1と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0044】(比較例1) 前記リチウムマンガ

\*てのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、これらの材料を用いて実施例1と同様な方法により正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ

【0045】次いで、前記正極および実施例1と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0046】(比較例2) 前記リチウムマンガ

【0047】次いで、前記正極および実施例1と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0048】得られた実施例1～3および比較例1、2のモデル電池を20℃に保持した恒温室内にて2mAの電流でそれぞれ充放電を行った。充電は、4.3Vでカットオフし、10分間の休止後、放電を開始し、2.0Vでカットオフし、10分間休止を行う充放電を繰り返した。このような充放電サイクル試験における各モデル電池の初放電時の放電容量および10サイクル時の放電容量を調べた。その結果を下記表1に示す。

【0049】また、前述した正極活物質の初充電容量の測定および負極の初充放電容量の測定の結果より、前記リチウムマンガ

【0050】

$$a = (a_{1c}) \times (\text{活物質重量}) \times (A1 + B1 \text{ 中の } A1 \text{ の比率}) \cdots (3-1)$$

$$b = (b_{1c}) \times (\text{活物質重量}) \times (A1 + B1 \text{ 中の } B1 \text{ の比率}) \cdots (3-2)$$

$$p = (p_{c1}) \times (\text{カーボン重量}) \cdots (3-3)$$

$$q = (q_{c1}) \times (\text{カーボン重量}) \cdots (3-4)$$

前記(3-1)～(3-4)の式から求めた実施例1～3のa、 \*【0051】

b、p、q、p-q、a+bを下記表1に併記する。 \*【表1】

	モデル電池を構成する正極活物質および負極材料の 初充電容量、初放電容量等 (mAh)						初放電時の 放電容量 (mAh)	10サイクル時 の放電容量 (mAh)
	a	b	p	q	a+b	p-q		
実施例1	17.1	7.8	26.2	19.0	24.9	7.2	18.1	17.9
実施例2	16.5	8.7	26.2	19.0	25.2	7.2	18.3	18.0
実施例3	15.4	10.4	26.2	19.0	25.8	7.2	18.7	18.3
比較例1	22.0	0	26.2	19.0	22.0	7.2	15.9	15.5
比較例2	0	34.6	26.2	19.0	34.6	7.2	18.6	15.4

【0052】前記表1から明らかなように実施例1～3のモデル電池はa、b、p、qが下記式(1)、(2)の関係を満たすことがわかる。

$$b \geq p - q \quad \dots (1)$$

$$a + b \leq p \quad \dots (2)$$

このようなリチウムマンガンスピネル(A1)および正方晶系リチウムマンガ複合酸化物(B1)の両者を正極活物質として含む正極を備えた実施例1～3のモデル電池(リチウムイオン二次電池)は、リチウムマンガンスピネル(A1)を正極活物質として含む正極を備えた比較例1のモデル電池に比べて初放電時および10サイクル時の放電容量がいずれも大きく、長い充放電サイクル寿命を有することがわかる。

【0053】これに対し、正方晶系リチウムマンガ複合酸化物(B1)を正極活物質として含む正極を備えた比較例2のモデル電池は、初放電時の放電容量が大きい、10サイクル時の放電容量が著しく低下することがわかる。

【0054】<リチウムマンガ複合酸化物(A2)の合成>まず、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と電解二酸化マンガ( $\text{MnO}_2$ )とをリチウムとマンガンのモル比が1.05:2.00になるように10g(全量)を秤量し、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合して混合粉末を調製した。つづいて、この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、このボートを電気炉に設置して空気雰囲気中、500℃まで2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間かけて昇温し、この温度を24時間保持した後、250℃/hの速度で冷却することによりリチウムマンガ複合酸化物を合成した。

【0055】得られたリチウムマンガ複合酸化物をCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折を行った。その結果、回折角2 $\theta$ が10°～90°の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガ

スピネルに帰属するX線回折ピークが現れることが確認された。また、面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で格子指数aを算出した。その結果、a=0.830nmであった。

【0056】<正極活物質の初充電容量の測定>前記リチウムマンガ複合酸化物(A2)からなる正極活物質80重量部と導電材としてのアセチレンブラック17重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.25～0.27mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が10mm×10mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。

【0057】次いで、ニッケル網体にリチウム金属箔を圧着した負極および前記正極をそれぞれガラス質のセパレータを介して対峙させ、これらを照合電極と共に電解液が収容されたガラス製容器に浸漬して測定セルを組み立てた。なお、前記照合電極はステンレス網体にリチウム金属箔を圧着した構造を有し、前記容器内に前記正極と近接して浸漬した。また、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:2)に1.0mol/l溶解した組成のものを使用した。

【0058】前記測定セルを20℃に保持した恒温室内にて1mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で充電し、電圧が4.3Vに達した時点で充電を終了して正極の初充電容量を測定した。その結果、前記リチウムマンガ複合酸化物

20

30

40

50

(A2)を正極活物質として含む正極の初充電容量( $q_{c2}$ )は、 $118\text{mAh/g}$ であった。

【0059】<負極の初充放電容量の測定>市販の平均径 $9\mu\text{m}$ 、平均長さ $20\mu\text{m}$ のメソフェーズカーボンファイバ粉末97重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記メソフェーズカーボンファイバ粉末および前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により厚さ約 $0.15\text{mm}$ のシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ になるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより負極を作製した。

【0060】次いで、ニッケル網体にリチウム金属箔を圧着した対極および前記負極をガラス質のセパレータを介して対峙させ、これらを照合電極と共に電解液が収容されたガラス製容器に浸漬して測定セルを組み立てた。なお、前記照合電極はステンレス網体にリチウム金属箔を圧着した構造を有し、前記容器内に前記負極と近接して浸漬した。また、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:1)に $1.0\text{mol/l}$ 溶解した組成のものを使用した。

【0061】前記測定セルを $20^\circ\text{C}$ に保持した恒温室内にて $1\text{mA/cm}^2$ の定電流密度で充電し、リチウムイオンを前記負極のカーボンにドーブ(インターカレント)し、電圧が $0\text{V}$ に達した時点で充電を終了し、10分間休止した後、放電を $1\text{mA/cm}^2$ の電流密度で行い、 $1.0\text{V}$ に達した時点で放電を終了して負極(カーボン)の初充電容量および初放電容量を計算した。その結果、前記負極の初充電容量( $q_{c2}$ )および初放電容量( $q_{d2}$ )はそれぞれ $340\text{mAh/g}$ 、 $272\text{mAh/g}$ であった。

【0062】(実施例4)前記リチウムマンガ複合酸化物(A2)からなる正極活物質66重量部、前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質14重量部、導電材としてのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により $0.27\text{mm}$ のシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ になるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作

製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ複合酸化物(A2)からなる正極活物質および前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質の合計量は、 $0.2\text{g}$ であった。

【0063】また、平均径 $9\mu\text{m}$ 、平均長さ $20\mu\text{m}$ のメソフェーズカーボンファイバ粉末97重量部と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部とを秤量した。つづいて、前記カーボン粉末および前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により厚さ約 $0.16\text{mm}$ のシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ になるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより負極を作製した。なお、前記負極中のメソフェーズカーボンファイバ粉末の量は $0.081\text{g}$ であった。

【0064】次いで、前記正極および前記負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。なお、前記電解液としては六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )をエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(混合体積比率1:1)に $1.0\text{mol/l}$ 溶解した組成のものを使用した。

【0065】(実施例5)前記リチウムマンガ複合酸化物(A2)からなる正極活物質64重量部、前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質16重量部、導電材としてのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により $0.27\text{mm}$ のシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ になるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ複合酸化物(A2)からなる正極活物質および前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質の合計量は、 $0.2\text{g}$ であった。

【0066】次いで、前記正極および実施例4と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0067】(実施例6)前記リチウムマンガ複合酸化物(A2)からなる正極活物質63重量部、前記リチウムマンガ複合酸化物(B1)からなる正極活物質1

7重量部、導電材としてのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、前記正極活物質およびアセチレンブラックを自動乳鉢を用いて20分間混合した後、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末を加え、前記ポリテトラフルオロエチレンが十分に繊維化するまで約20分間混合した。ひきつづき、この混合物をロールプレス機により0.27mmのシート状に延ばし、集電体であるステンレス網体に圧着した。その後、前記集電体に付着した活物質部分が20mm×20mmになるように余分な活物質シートを前記集電体から除去し、Tiリードを放電溶接することにより正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(A2)からなる正極活物質および前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(B1)からなる正極活物質の合計量は、0.2gであった。

【0068】次いで、前記正極および実施例4と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0069】(比較例3)前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(A2)からなる正極活物質80重量部、導電材と

$$a = (a_{2c}) \times (\text{活物質重量}) \times (A2 + B1 \text{ 中の } A2 \text{ の比率}) \cdots (4-1)$$

$$b = (b_{1c}) \times (\text{活物質重量}) \times (A2 + B1 \text{ 中の } B1 \text{ の比率}) \cdots (4-2)$$

$$p = (p_{c2}) \times (\text{メソフェーズカーボンファイバ重量}) \cdots (4-3)$$

$$q = (q_{c2}) \times (\text{メソフェーズカーボンファイバ重量}) \cdots (4-4)$$

前記(4-1)～(4-4)の式から求めた実施例4～6のa、

b、p、q、p-q、a+bを下記表2に併記する。

\*してのアセチレンブラック17重量部および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末3重量部をそれぞれ秤量した。つづいて、これらの材料を用いて実施例1と同様な方法により正極を作製した。なお、前記正極に含まれる前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(B1)からなる正極活物質は、0.2gであった。

【0072】次いで、前記正極および実施例4と同様な負極をガラス質のセパレータを介して対向させ、これを電解液が収容されたガラス製容器に浸漬してモデル電池を組み立てた。

【0073】得られた実施例4～6および比較例3、4のモデル電池を20℃に保持した恒温室内にて2mAの電流でそれぞれ充放電を行った。充電は、4.3Vでカットオフし、10分間の休止後、放電を開始し、2.0Vでカットオフし、10分間休止を行う充放電を繰り返した。このような充放電サイクル試験における各モデル電池の初放電時の放電容量および10サイクル時の放電容量を調べた。その結果を下記表2に示す。

【0074】また、前述した正極活物質の初充電容量の測定および負極の初充放電容量の測定の結果より、前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(A2)の初充電容量(a<sub>2c</sub>)が118mAh/g、前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(B1)の初充電容量(b<sub>1c</sub>)が173mAh/g、前記負極の初充電容量(p<sub>c2</sub>)が340mAh/g、前記負極の初放電容量(q<sub>c2</sub>)が272mAh/gであるから、それぞれ前記実施例4～6のモデル電池の組み込まれた前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(A2)の初充電容量(a)を次式(4-1)、前記リチウムマンガ

ン複合酸化物(B1)の初充電容量(b)を次式(4-2)、前記負極中のメソフェーズカーボンファイバ粉末の初充電容量(p)をは次式(4-3)、および前記負極中のメソフェーズカーボンファイバ粉末の初充電容量(q)を次式(4-4)より求めた。

【0075】

【0076】

【表2】

	モデル電池を構成する正極活物質および負極材料の 初充電容量、初放電容量等 (mAh)						初放電時の 放電容量 (mAh)	10サイクル時 の放電容量 (mAh)
	a	b	p	q	a + b	p - q		
実施例4	19.5	6.1	27.5	22.0	25.6	5.5	20.5	20.2
実施例5	18.9	6.9	27.5	22.0	25.8	5.5	20.6	20.3
実施例6	18.6	7.3	27.5	22.0	25.9	5.5	20.8	20.4
比較例3	23.6	0	27.5	22.0	23.6	5.5	18.9	18.6
比較例4	0	34.6	27.5	22.0	34.6	5.5	21.5	17.8

【0077】前記表2から明らかなように実施例4～6のモデル電池はa、b、p、qが下記式(1)、(2)の関係を満たすことがわかる。

$$b \geq p - q \quad \dots (1)$$

$$a + b \leq p \quad \dots (2)$$

前記表2から明らかなようにリチウムマンガンスピネル 20

(A2)および正方晶系リチウムマンガン複合酸化物(B1)の両者を正極活物質として含む正極を備えた実施例4～6のモデル電池(リチウムイオン二次電池)

は、リチウムマンガンスピネル(A2)を正極活物質として含む正極を備えた比較例3のモデル電池に比べて初放電時および10サイクル時の放電容量がいずれも大きく、長い充放電サイクル寿命を有することがわかる。

【0078】これに対し、正方晶系リチウムマンガン複合酸化物(B1)を正極活物質として含む正極を備えた比較例4のモデル電池は、初放電時の放電容量が大きい 30

が、10サイクル時の放電容量が著しく低下することがわかる。

【0079】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば初充電時での放電容量が大きく、かつ充放電サイクル寿命の長いリチウムイオン二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるボタン型リチウム二次電池を示す断面図。

【図2】実施例に用いられる正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のCu K $\alpha$ 線を用いたX線回折図。

【符号の説明】

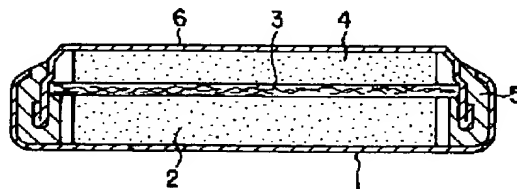
1…正極缶、

2…正極、

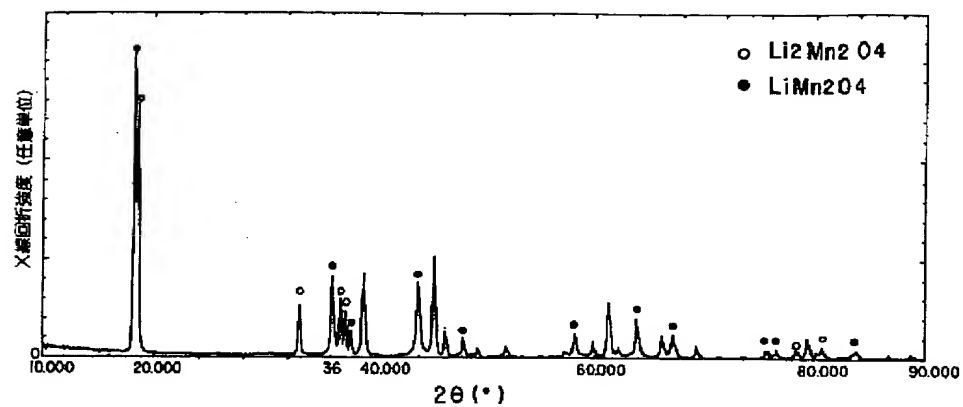
4…負極、

6…負極缶。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 矢嶋 住智  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内